

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年2月24日 (24.02.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/016992 A1

(51)国際特許分類⁷: C08G 61/10, C09K 11/06, H05B 33/14

〒1410032 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲ
トシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/011175

(72)発明者; および

(22)国際出願日: 2004年8月4日 (04.08.2004)

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 月岡 美幸
(TSUKIOKA, Miyuki) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿
沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内
Tochigi (JP). 須永 友康 (SUNAGA, Tomoyasu) [JP/JP];
〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニー
ケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 石井 淳一 (ISHII,
Junichi) [JP/JP]; 〒3228502 栃木県鹿沼市さつき町
12-3 ソニーケミカル株式会社内 Tochigi (JP). 柳
堀 進 (YANAGIBORI, Susumu) [JP/JP]; 〒3228502 栃
木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会
社内 Tochigi (JP).

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

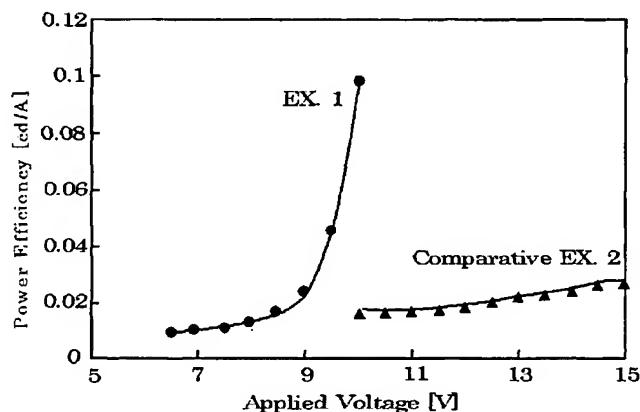
(30)優先権データ:
特願2003-293584 2003年8月14日 (14.08.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー
ケミカル株式会社 (SONY CHEMICALS CORP.) [JP/JP];

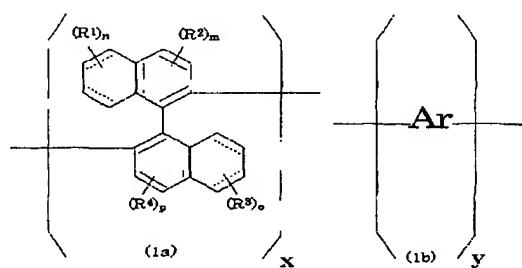
[続葉有]

(54)Title: ELECTROLUMINESCENT POLYMERS, ORGANIC EL DEVICES AND DISPLAYS

(54)発明の名称: エレクトロルミネスセンスポリマー、有機EL素子及びディスプレイ装置



(57)Abstract: Novel electroluminescent polymers which little form cohesion structure in film formation and little cause morphologic change even after film formation and which exhibit stable EL characteristics. The polymers comprise binaphthyl derivative structural units represented by the general formula (1a) and aryl structural units represented by the general formula (1b): (1a) (1b) wherein Ar is an aryl structural unit capable of forming an electroluminescent π -conjugated polymer; R¹, R², R³, and R⁴ may each independently take various substituents; each moiety represented by both a dotted line and a solid line represents an unsaturated double bond or a saturated single bond; m and p are each independently 0 to 2; n and o are each independently 0 to 8; x is the mole fraction of the binaphthyl derivative structural units; and y is the mole fraction of the aryl structural units.



[続葉有]

WO 2005/016992 A1



(74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウエル生田ビル201号室 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PI, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

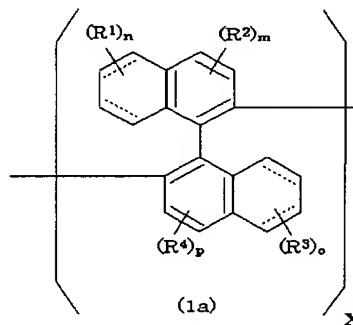
添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(57) 要約:

成膜時に凝集構造が形成されにくく、成膜後にもモルホロジー変化が生じ難い、安定したEL特性を示す新規なエレクトロルミネスセンスポリマーは、式(1a)のビナフチル誘導体構造単位と式(1b)のアリール構造単位



(式中、Arは、エレクトロルミネスセンス可能なπ共役ポリマーを形成しうるアリール構造単位であり、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立的に、種々の置換基を取りうる。また、ビナフチル誘導体構造単位における点線と実線とで表された二重結合は、不飽和二重結合又は飽和单結合を示している。m及びpは独立的に0~2、n及びoは独立的に0~8である。xはビナフチル誘導体構造単位のモル分率であり、yは該アリール構造単位のモル分率である。) を有するポリマーである。

明 細 書

エレクトロルミネンスセンスポリマー、有機EL素子及びディスプレイ装置
技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネンス(EL)素子の発光層材料として有用なELポリマー、ELポリマーを用いた有機EL素子及びその有機EL素子を用いたディスプレイ装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、有機EL素子の発光層を構成する有機EL材料として、ポリ(パラフェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(パラフェニレン)(PPP)、ポリ(9, 9-ジアルキルフルオレン)(PAF)等の π 共役ポリマーが使用されている(Y.Ohmori et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941)。

[0003] しかしながら、これらの π 共役ポリマーは、ポリマー中に占める芳香環の割合が非常に高いため、有機溶剤に対する溶解性が十分とは言えず、これらの π 共役ポリマーの成膜に、スピンドルコート法や各種印刷法(例えばインクジェット法)等の簡便な成膜手法を、適用できない場合があるという問題があった。

[0004] そこで、 π 共役ポリマーを成膜するにあたり、1)溶剤溶解性のその前駆体を成膜し、成膜後に意図した π 共役ポリマーを生成させること、2)アルキル基やアルコキシ基のような溶解性付与有機基を π 共役ポリマーに側鎖として導入してその溶剤溶解性を高めること、3) π 共役ポリマー主鎖に、例えば、2, 2'-ビフェニレン構造単位を導入することにより、 π 共役ポリマー主鎖に屈曲構造を導入してその溶剤溶解性を高めること(特表2002-527554号公報)、が試みられている。

[0005] しかし、1)溶剤溶解性前駆体から成膜した場合には、脱離成分により膜に欠陥が生じるという問題や、成膜工程が増加するという問題がある。

[0006] また、2)溶解性付与有機基を導入した場合や3)屈曲構造を導入した場合には、共役ポリマーに液晶相の発現や分子間錯体などの凝集構造が生じやすく、発光波長の赤色シフトが生ずるという問題がある。更に、これらの場合、熱的性質(例えば、ガラス転移点の低下)が変化するという問題がある。このため、成膜時に生じる凝集構

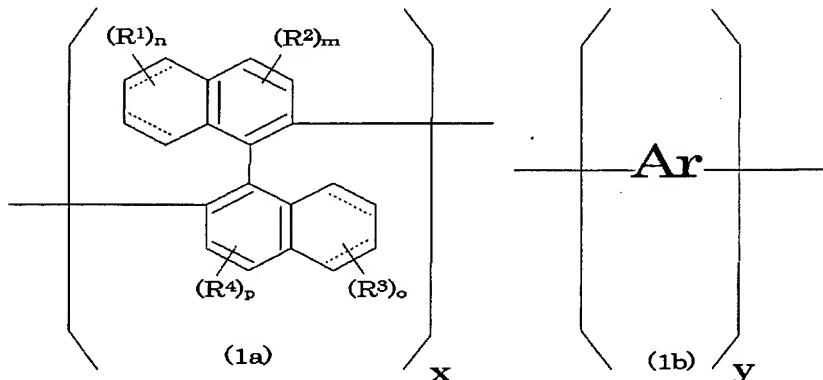
造変化によっては、発光色のブレを引き起こし、また、成膜後には、動作環境下により π 共役ポリマーのモルホロジー(形態学的挙動)が変化し、発光色の色調変化や素子寿命の低下を生じさせるという問題がある。この問題は、環境温度が非常に上昇する場合が頻発する自動車内で使用するための車載用インジケーターやディスプレイに利用する π 共役ポリマーにおいて、非常に重大な問題となっている。

発明の開示

- [0007] 本発明の目的は、成膜時に凝集構造が形成されにくく、成膜後にもモルホロジー変化(例えば、液晶相や分子間錯体等の凝集構造の発生)が生じ難い、安定したEL特性を示す新規なELポリマー、有機EL素子及びディスプレイ装置を提供することである。

[0008] 本発明者らは、エレクトロルミネスセンス可能な π 共役ポリマーの主鎖の中に、ビナフチル誘導体構造単位を導入することにより、(i) π 共役ポリマーに屈曲構造を導入できること、(ii) 屈曲構造が導入されたポリマーのガラス転移点が常識的には低下すると予想されるにもかかわらず、ビナフチル誘導体構造単位の立体障害のために、そのガラス転移点が低下せず、しかも成膜後のモルホロジーが非常に安定化されることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、式(1a)のビナフチル誘導体構造単位及び式(1b)のアリール構造単位



- [0010] (式中、Arは、エレクトロルミネスセンス可能な π 共役ポリマーを形成しうるアリール構造単位であり、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アル

ケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である。また、ビナフチル誘導体構造単位における点線と実線とで表された二重結合は、不飽和二重結合又は飽和単結合を示している。 m 及び p は独立的に0、1又は2であり、 n 及び o は独立的に0、1、2、3、4、5、6、7又は8である。 m 、 n 、 o 又は p が2以上の整数である場合、2以上の R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 は、それぞれ互いに同じでも異なっていてもよい。 x はビナフチル誘導体構造単位のモル分率であり、 y はアリール構造単位のモル分率である。)

を有するELポリマーを提供する。

- [0011] また、本発明は、前述のELポリマーからなる発光層が一対の電極に挟持されている有機EL素子、及びその有機EL素子を備えたディスプレイ装置を提供する。
- [0012] 本発明によれば、成膜時に凝集構造が形成されにくく、成膜後にもモルホロジー変化が生じ難い、安定したEL特性を示す新規なELポリマーが提供される。

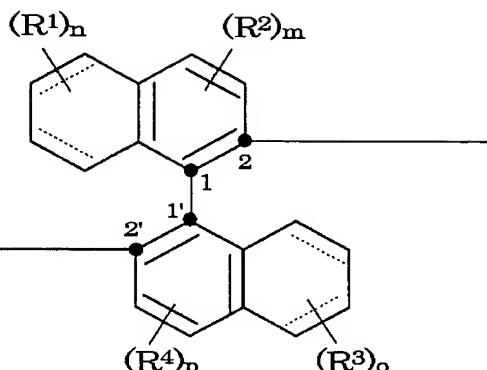
図面の簡単な説明

- [0013] [図1A]図1Aは、実施例1のELポリマーの示差走査熱分析結果である。
- [図1B]図1Bは、比較例1のELポリマーの示差走査熱分析結果である。
- [図2A]図2Aは、実施例1のELポリマーのELスペクトルである。
- [図2B]図2Bは、比較例1のELポリマーのELスペクトルである。
- [図3]図3は、実施例1及び比較例2のELポリマーから作製された有機EL素子の、印加電圧に対するEL発光効率の関係図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 以下、本発明を詳細に説明する。
- [0015] 本発明のELポリマーは、前出の式(1a)及び(1b)に表される構造単位を有し、特に、式(1a)のビナフチル誘導体構造単位を有する。即ち、本発明のELポリマーは、エレクトロルミネスセンス可能で、剛直性(直線性)に富んだπ共役ポリマーを形成しうる式(1b)のアリール構造単位が、式(4)に示すように、1, 1' -ビナフチルの2位と2' 位とに結合しているものである。

[0016]



(4)

[0017] このため、本発明のELポリマーは、その主鎖に空間的な捻れが生じ、ポリマー主鎖同士の相互作用が非常に弱くなるコンホメーション形成が可能となる。更に、ナフタレン環の立体障害効果で、1位と1'位との間の単結合の回転が抑制されるため、ポリマー主鎖が折れ曲がっている(屈曲構造が導入されている)にも拘わらず、ガラス転移点が低下せず、成膜時及び成膜後のモルホロジーも非常に安定したものとなる。よって、本発明のELポリマーは、EL特性が非常に安定したものとなる。

[0018] 式(1a)において、ビナフチル誘導体構造単位におけるR¹、R²、R³及びR⁴は、互いに同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である。ここで、アルキル基としては、直鎖、分岐又は環を有するものが挙げられ、例えば、t-ブチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等が例示される。アルケニル基としては、直鎖、分岐又は環を有するものが挙げられ、例えば、プロペニル基等が例示される。アルキニル基としては、直鎖、分岐又は環を有するものが挙げられ、例えば、エチニル基が例示される。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基等が例示される。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピラニル基等が挙げられる。ヘテロアリール基としては、炭素以外の元素(窒素原子、イオウ原子及び/又は酸素原子など)が芳香環の一部を構成するものが挙げられ、例えば、ピリジル基、チエニル基、カルバゾリル基等が例示される。アルコキシ基としては、例えば、メキシ基、イソプロポキシ基等が例示される。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等が例示される。脂肪族ヘテロ環基としては、例えば、ピペリジル

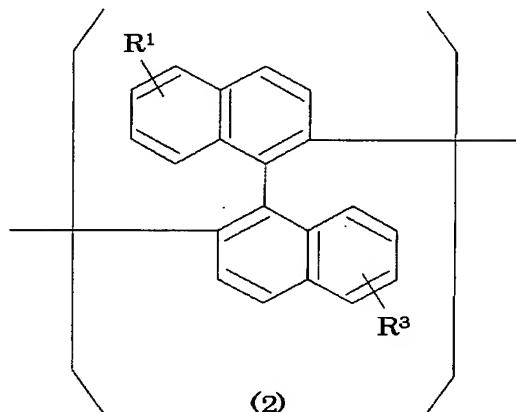
基等が例示される。

[0019] また、式(1a)のビナフチル誘導体構造単位における点線と実線とで表された二重結合は、不飽和二重結合又は飽和単結合を示しているが、発光効率の点で不飽和二重結合である場合の方が好ましい。

[0020] 式(1a)において、前述したように、m及びpは独立的に0、1又は2である。n及びoは独立的に0、1、2、3、4、5、6、7又は8であり、m、n、o又はpが2以上の整数である場合、2以上のR¹、R²、R³又はR⁴は、それぞれ互いに同じでも異なっていてもよい。例えば、3つのR¹が存在する場合、それらは互いに同じでも異なっていてもよい。なお、n又はoが5以上の整数を取る場合、式(1a)のビナフチル誘導体構造単位における点線と実線とで表された二重結合は必ず飽和単結合を示している。

[0021] 好ましい式(1a)のビナフチル誘導体構造単位としては、発光効率の点から式(2)

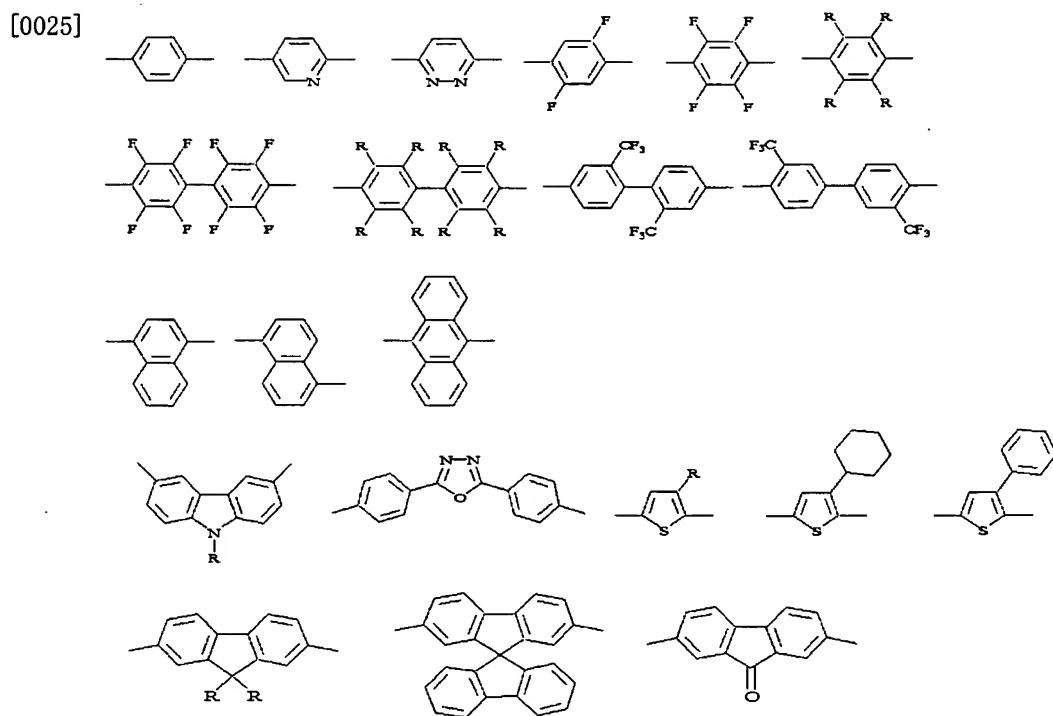
[0022]



[0023] (式中、R¹及びR³は前述した通りである。)

で表されるものが挙げられる。中でも、入手容易な点でR¹とR³とが共に水素原子である場合が好ましい。

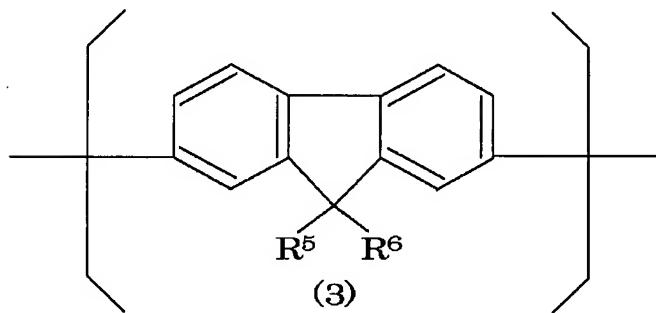
[0024] 式(1b)におけるArは、エレクトロルミネスセンス可能なπ共役ポリマーを形成しうるアリール構造単位である。このようなアリール構造単位としては、以下に具体的に例示されているようなフルオレン誘導体構造単位、カルバゾール誘導体構造単位、アントラセン誘導体構造単位、ナフチル誘導体構造単位、ビフェニル誘導体構造単位、ベンゼン誘導体構造単位、芳香族ヘテロ環誘導体構造単位等が挙げられる。



[0026] 上記式中、Rは既に説明したR¹の定義と同じである。

[0027] 中でも、式(1b)のアリール構造単位としては、発光効率の点から、以下式(3)のフルオレン誘導体構造単位が好ましい。

[0028]



[0029] 上記式中、R⁵及びR⁶は、互いに同じであっても異なっていてもよく、それぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基であ

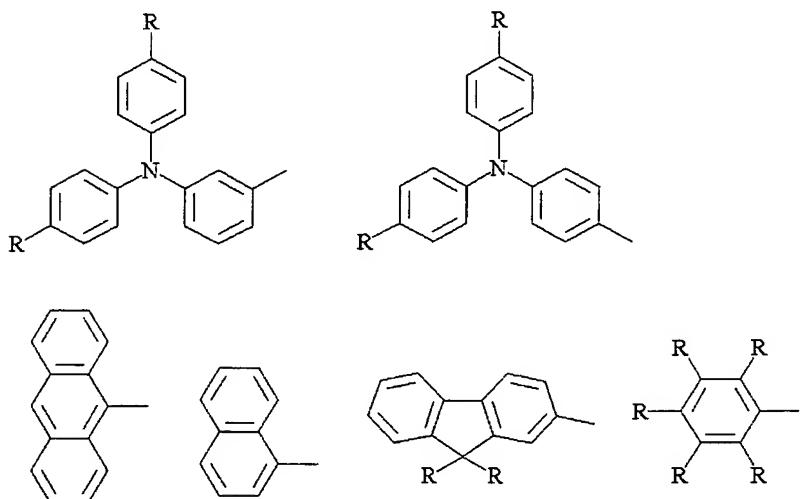
る。ここで、アルキル基としては、直鎖、分岐又は環を有するものが挙げられ、例えば、t-ブチル基、シクロヘキシリル基、2-エチルヘキシリル基、n-オクチル基等が例示される。アルケニル基としては、直鎖、分岐又は環を有するものが挙げられ、例えば、プロペニル基等が例示される。アルキニル基としては、直鎖、分岐又は環を有するものが挙げられ、例えば、エチニル基が例示される。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基等が例示される。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピラニル基等が挙げられる。ヘテロアリール基としては、炭素以外の元素(窒素原子、イオウ原子及び/又は酸素原子など)が芳香の一部を構成するものが挙げられ、例えば、ピリジル基、チエニル基、カルバゾリル基等が例示される。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基等が例示される。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等が例示される。脂肪族ヘテロ環基としては、例えば、ピペリジル基等が例示される。

- [0030] なお、本発明のELポリマーとしては、ビナフチル誘導体構造単位及びフルオレン誘導体構造単位に加えて、カルバゾール誘導体構造単位、アントラセン誘導体構造単位、ナフチル誘導体構造単位、ビフェニル誘導体構造単位、ベンゼン誘導体構造単位又は芳香族ヘテロ環誘導体構造単位の少なくとも一種からなる3元以上の共重合体であってもよい。
- [0031] 式(1a)又は式(1b)において、xはビナフチル誘導体構造単位のモル分率であり、yは該アリール構造単位のモル分率である。ここで、xは小さすぎると色安定化が損なわれ、大きすぎると発光効率が低下するおそれがあるので、好ましくは0.1—90モル%、より好ましくは5—50モル%である。一方、yは、小さすぎると発光効率が低下するおそれがあり、大きすぎると色安定化が損なわれるおそれがあるので、好ましくは10—99.9モル%、より好ましくは50—95モル%である。
- [0032] また、本発明のELポリマーの重量平均分子量としては、小さ過ぎると均一な成膜が困難となり、膜強度も低下する。一方、大きすぎると精製が困難であり、また、ゲル化し易く、溶剤溶解性が低下し易くなるので、好ましくは3,000—1,000,000、より好ましくは5,000—500,000である。
- [0033] 本発明のELポリマーは、その片末端又は両末端をエンドキャップ剤、例えば、モノ

プロモトリフェニルアミン誘導体、モノプロモ縮合多環化合物、モノプロモフルオレン誘導体等でエンドキャップすることが、分子量制御の点及び発光効率の点で好ましい(D.Neher, Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1365-1385)。

[0034] エンドキャップ構造の具体例としては、以下に示すものが挙げられる。

[0035]



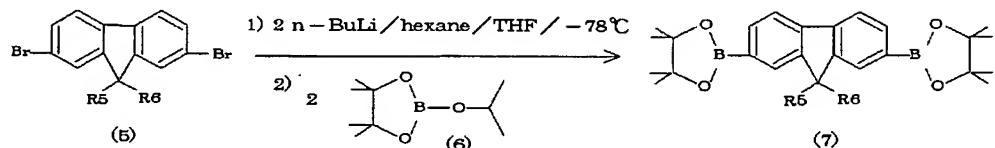
[0036] なお、上記式中のRは、既に説明したR¹の定義と同じである。

[0037] 本発明のELポリマーは、種々の重合反応で製造することができるが、好ましくはC-Cカップリング反応(Yamamoto, T. ; Hayashida, N. ; React. Funct. Polym. 1998, 37, 1, 1参照)、例えば、yamamotoカップリング反応(Yamamoto, T. ; Morita, A. ; Miyazaki, Y. ; Maruyama, T. ; Wakayama, H. ; Zhou, Z.-H. ; Kanbara, T. Macromolecules 1992, 25, 1214-1223; Yamamoto, T. ; Morita, A. ; Maruyama, T. ; Zhou, Z.-H. ; Kanbara, T. ; Sanechika, K. Polym. J., 1990, 22, 187-190参照)やSUZUKIカップリング反応(Miyaura, N. ; Suzuki, A. Chem. Rev. 1995, 95, 2457-2483参照)によって重合させることができる。以下に、Arとしてフルオレン誘導体構造単位を使用した場合を例にとり説明する。

[0038] 即ち、以下の反応スキームAに示すように、まず、式(5)の2, 7-ジハロゲノ(例えばジプロモ)フルオレン誘導体(特表平11-51535号公報の実施例1の製造操作参照)に、アルキルリチウム(例えば、n-ブチルリチウム)の存在下で式(6)の2-イソプロ

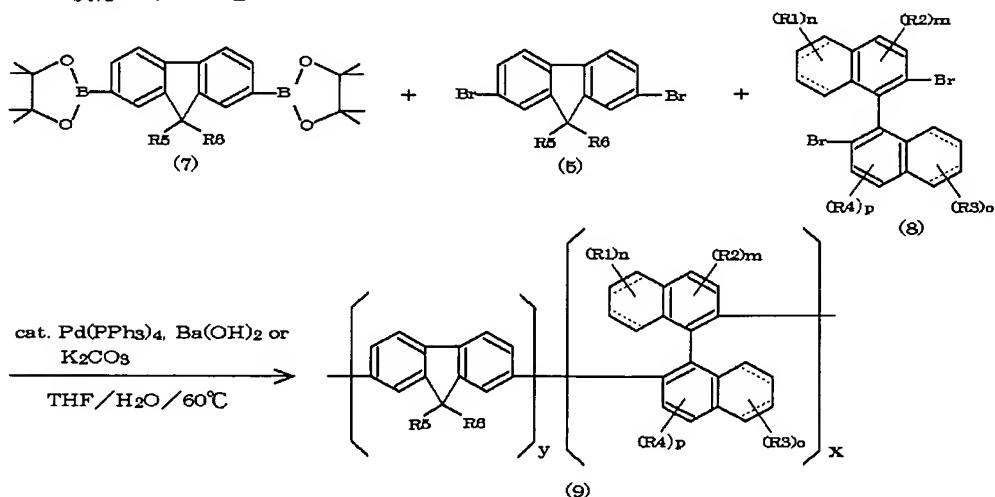
ポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロランを溶媒(例えばヘキサン、THF)中、低温(例えば、-78°C)で反応させることにより、式(7)で表される、2, 7位にボロン構造を導入したフルオレン誘導体を調製する(N. Miyaura and A. Suzuki, Chem. Rev, 1995, 95, 2457参照)。

[0039] 反応スキーム A



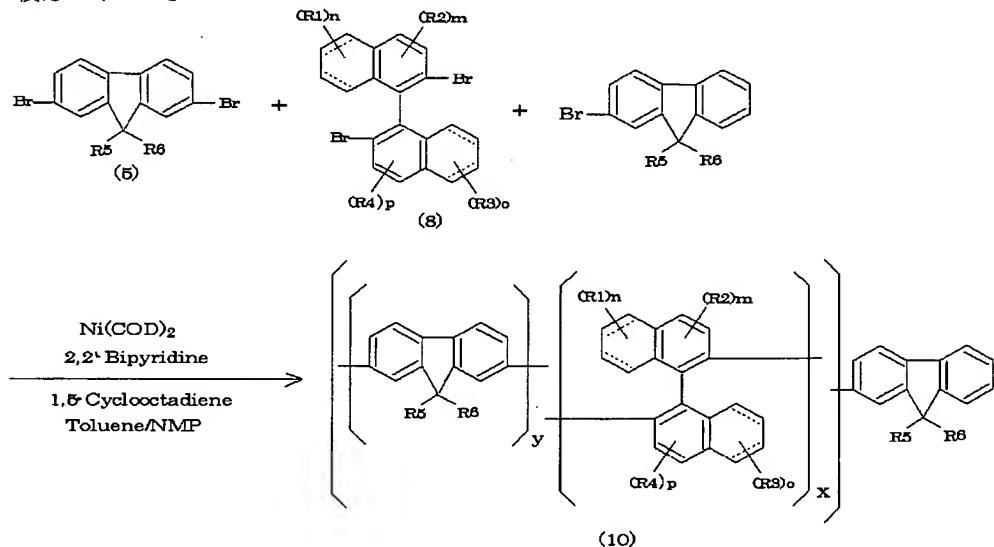
[0040] 次に、以下の反応スキームBに示すように、式(7)の2, 7位にボロン構造を導入したフルオレン誘導体と、式(8)の2, 2' 一ジハロゲノ(例えばジプロモ)ビナフタレン誘導体と、必要に応じて式(5)の2, 7ジハロゲノ(例えばジプロモ)フルオレン誘導体と、パラジウム触媒(例えば、 $Pd(PPh_3)_4$)とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物(例えば水酸化バリウム)又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩(例えば、炭酸カリウム)とを溶媒(例えば、トルエン、THF、水等)中で、例えば0—100°Cで反応させることにより、式(1)に包含される構造単位を有するELポリマー(9)を製造できる。

[0041] 反応スキーム B



[0042] あるいは、以下の反応スキームCに示すように、式(5)の2, 7-ジハロゲノ(例えばジプロモ)フルオレン誘導体と、式(8)の2, 2'-ジハロゲノ(例えばジプロモ)ビナフタレン誘導体と、必要に応じてエンドキャップ剤(例えば、2-ブロモフルオレン誘導体)とを、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル)の存在下で反応させることにより、式(1)に包含される構造単位を有するELポリマー(10)を製造できる。この反応において、エンドキャップ剤の使用量等を制御することにより、ELポリマー主鎖の二つの末端の一方だけをエンドキャップするか、両方をエンドキャップするかを選択することができる。

[0043] 反応スキームC



[0044] 本発明のELポリマーは、その薄膜を一対の電極に発光層として挟持させることにより有機EL素子として利用できる。有機EL素子の基本的層構成は、公知の有機EL素子と同様の構成とすることができる。また、この有機EL素子を使用してディスプレイ装置を組み上げることができる。このディスプレイ装置の基本的層構成は、公知の有機EL素子と同様の構成とすることができる。

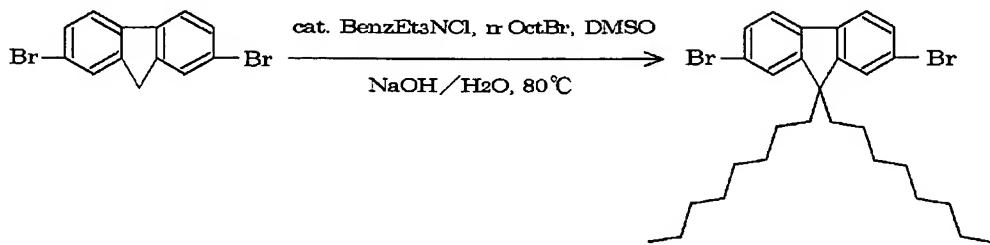
実施例

[0045] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0046] 参考例1

(2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレンの合成)

[0047]



[0048] 還流冷却管を付した200ml三口フラスコに、2, 7-ジブロモフルオレン10. 0g(30. 9mmol)、1-ブロモオクタン19. 7g(102. 0mmol)、ジメチルスルホキシド25ml、水酸化ナトリウム24. 9g(623mmol)、水50mlを加え、80℃に加熱した。2, 7-ジブロモフルオレンの溶解を確認した後、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム608mg(2. 66mmol)を加え、20時間加熱攪拌した。

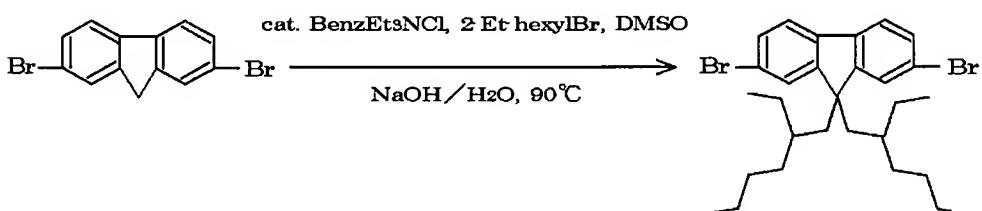
[0049] 得られた反応液をヘキサンで抽出した後、抽出液を乾燥し、ヘキサンを留去した後、加熱減圧下で過剰の1-ブロモオクタンを留去した。続いて、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶出溶媒:ヘキサン)にて精製することにより、無色結晶として2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレンを単離した(収量14. 3g(26. 1mmol)、収率84. 5%)。なお、得られた化合物の同定は、¹H-NMR、¹³C-NMRにより行った。

[0050] ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7. 58–7. 40(M, 6H), 1. 90(t, J=8. 1Hz, 4H), 1. 22–1. 03(m, 20H), 0. 82(t, J=6. 9Hz, 6H), 0. 58(brs, 4H)
¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 152. 5, 139. 1, 130. 1, 126. 2, 121. 4, 121. 1, 5. 7, 40. 1, 31. 7, 29. 6, 29. 16, 29. 13, 23. 6, 22. 6, 14. 1

[0051] 参考例2

(2, 7-ジブロモ-9, 9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレンの合成)

[0052]



[0053] 1000mlナスフラスコに、2, 7-ジプロモフルオレン29. 3g(90. 4mmol)、ジメチルスルホキシド75ml、1-ブロモ-2-エチルヘキサン60. 0g(311mmol)、12. 5M水酸化ナトリウム水溶液150mlを加えて攪拌し、そこへ塩化ベンジルトリエチルアンモニウム1. 20g(5. 27mmol)を加えた。この時点では有機相は赤紫色を呈した。続いて混合液を90°Cで二晩攪拌し、ジエチルエーテルで抽出し、抽出液を水で洗浄し、乾燥した。

[0054] 乾燥された抽出液を濃縮し、その濃縮液に、ジメチルスルホキシド50ml、1-ブロモ-2-エチルヘキサン29. 2g(151mmol)、12. 5M水酸化ナトリウム水溶液100mlを加えて攪拌し、そこへ塩化ベンジルトリエチルアンモニウム1. 20g(5. 27mmol)を加えた。再び、混合液を90°Cで4日間攪拌し、この時点では有機相は赤紫色を呈した。続いて90°Cで二晩攪拌し、ジエチルエーテルで抽出し、洗浄し、乾燥した。

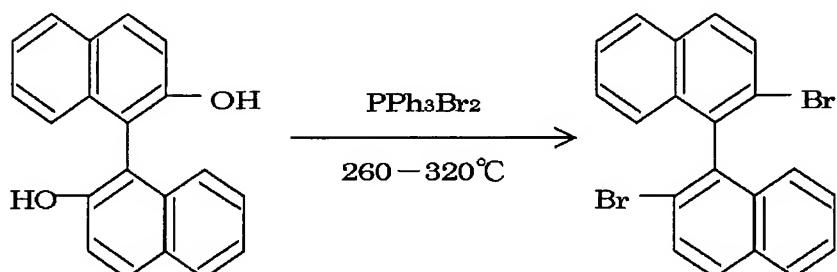
[0055] 得られた抽出液を濃縮し、その濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶出溶媒:ヘキサン)にて精製し、溶出液をクーベルローラ減圧蒸留(80°C)で不純物を留去することにより、無色透明粘性液体として2, 7-ジプロモ-9, 9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレンを得た(収量29. 1g(53. 1mmol)、収率58. 7%)。なお、得られた化合物の同定は、¹H-NMR、¹³C-NMRにより行った。

[0056] ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7. 70–7. 40(m, 6H), 1. 96(d, J=5. 4Hz, 4H), 1. 29(brs, 2H), 1. 02–0. 40(m, 28H)
¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 152. 2, 139. 0, 130. 0, 127. 4, 127. 2, 121. 0, 55. 4, 44. 4, 34. 8, 33. 6, 28. 1, 27. 1, 27. 0, 14. 1, 10. 4

[0057] 参考例3

(2, 2' -ジプロモ-1, 1' -ビナフチルの合成)

[0058]



[0059] 300mlナスフラフコに、2, 2' -ジヒドロキシ-1, 1' -ビナフチル5. 67g(19. 8mol)、トリフェニルホスフィンジブロマイド25. 0g(59. 2mmol)及びトルエン20mlを加え、均一になるまで十分に攪拌した後、ロータリーエバポレータで溶剤を留去した。濃縮物を窒素気流下で120°Cで30分間、攪拌した。その後、得られた混合物を260°Cまで昇温し、1時間攪拌し、更に320°Cで30分間攪拌して反応を完結させた。反応液を放冷後、熱トルエン抽出を3回繰り返し、抽出液を濃縮し、濃縮物をショートカラム(担体:シリカゲル、溶出溶媒:ヘキサン/トルエン(2/1))処理して不純物を除去した。溶出液にエタノールを適量加え、生じた沈殿物を濾過処理により除去した。この操作を繰り返すことにより、黄色のエタノール溶液を得た。

[0060] 得られたエタノール溶液を濃縮し、エタノールで再結晶して淡黄色粉末として2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルを得た(収量1. 35g、3. 28mmol、収率16. 5%)。なお、得られた化合物の同定は、GC-MS、¹H-NMR、¹³C-NMRにより行った。

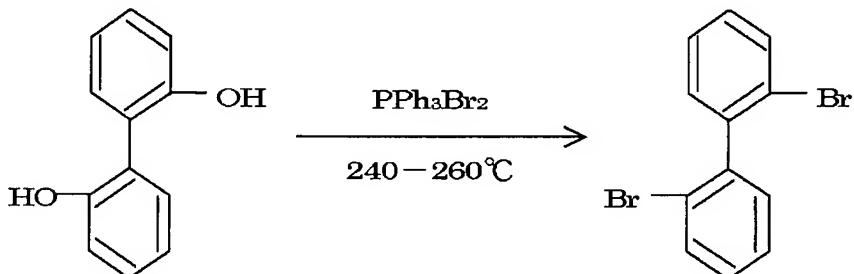
[0061] ¹H-NMR(CDCl₃, δ):7. 96–7. 74(m, 8H), 7. 55–7. 46(m, 4H), 7. 34–7. 20(m, 8H), 7. 23–7. 07(m, 4H)
¹³C-NMR(CDCl₃, δ):137. 0, 133. 2, 132. 2, 130. 0, 129. 7, 128. 1, 127. 3, 126. 2, 125. 7, 122. 6

GC-MS(m/z, %):410(M⁺, 11), 252(100), 250(24), 126(36), 125(26), 113(8)

[0062] 参考例4

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビフェニルの合成)

[0063]



[0064] 窒素気流下、200mlナスフラスコに、2, 2' -ビフェノール4. 00g(21. 5mmol)と

、トリフェニルホスフィンジプロマイド20. 4g(48. 3mmol)を加え、240～260℃で1時間、加熱攪拌した。続いて、反応液を260℃から270℃に昇温し、1時間加熱攪拌し、更に310～320℃で30分間加熱攪拌した。

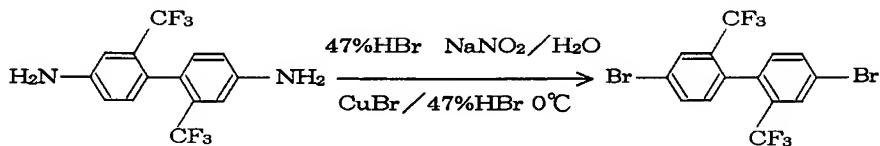
[0065] 反応終了後、トルエンで抽出し、得られた抽出液から溶媒を留去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶出溶媒:トルエン)にて精製することにより、無色結晶として2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビフェニルを単離した(収量4. 12g、13.2mmol、收率61. 4%)。なお、得られた化合物の同定は、GC-MS、¹H-NMR、¹³C-NMRにより行った。

[0066] ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 7. 67(d, J=9. 0Hz, 2H), 7. 40(t, J=9. 0Hz, 2H), 7. 30-7. 23(m, 4H)
¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 141. 9, 132. 5, 130. 8, 129. 3, 127. 0, 123. 4
GC-MS(m/z, %): 312(M⁺+2, 52), 310(M⁺, 27), 233(59), 231(59), 152(100), 141(29), 76(58), 75(23), 63(18)

[0067] 参考例5

(2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジブロモビフェニル[TFMB]の合成(S andmyer反応))

[0068]



[0069] 200ml四口フラスコに、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノビフェニル3. 19g(9. 96mmol)と水3mlを加え、室温で47%臭化水素水溶液3. 9g(22. 7mmol)を加えた。原料が溶解したことを確認し、47%臭化水素水溶液をさらに6. 0g(34. 9mmol)加えた後、氷を1塊投入した。続いて0℃以下で亜硝酸ナトリウム水溶液1. 38g(20. 0mmol)/14mlをゆっくり加え、5分後、試験紙で亜硝酸の存在を確認した。そこへ、予め調製した臭化銅(I)/47%臭化水素水溶液3. 44g(24. 0mol)/22. 1g(128mmol)を加え、徐々に室温まで戻し、一晩攪拌を続けた後、10%水酸化ナトリウム水溶液を加え反応を停止した。

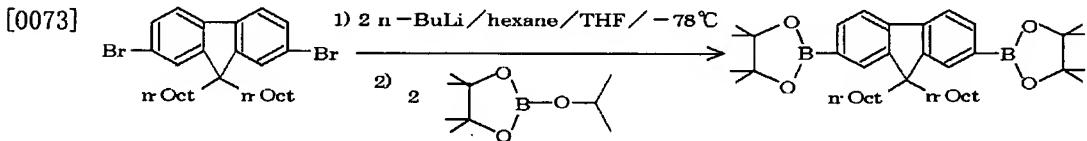
[0070] ジエチルエーテルとTHFで抽出し、抽出液を1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥した抽出液を濃縮した後、濃縮物をカラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶出溶媒:ヘキサン)で精製し、白色結晶として2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジブロモビフェニルを得た(2. 42g、5. 40mmol、収率54. 2%)。同定は、GC-MS、¹³C-NMR、¹H-NMRにより行った。

[0071] H-NMR(CDCl₃, δ): 7. 90(s, 2H), 7. 71(d, J=8. 1Hz, 2H), 7. 20(d, J=8. 1Hz, 2H)

¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 135. 0, 133. 7, 132. 8, 130. 4(q, ²J(¹³C-¹⁹F)=31 Hz), 129. 3, 122. 7(q, ¹J(¹³C-¹⁹F)=272Hz, CF₃), 122. 5
GC-MS(m/z, %): 448(M⁺+2, 74), 446(M+, 100), 348(10), 300(36), 288(52), 269(27), 268(13), 219(80), 199(19), 169(11), 99(19), 75(18), 69(18)

[0072] 参考例6

(2, 7位にボロン構造を導入した9, 9-ジオクチルフルオレンの合成)



[0074] 窒素気流下、100ml滴下ロート、還流冷却管を備えた200ml三口フラスコに、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン8. 20g(15. 0mmol)、テトラヒドロフラン100mlを加えた。メタノールードライアイス浴を用いて、反応容器を-78°Cに冷却した後、n-ブチルリチウム(1. 58Mヘキサン溶液)28. 0ml(44. 2mmol)を滴下ロートより滴下した。-78°Cを保持したまま約1時間の攪拌の後、2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン9. 0ml(44. 0mmol)を加え、メタノールードライアイス浴を外し約11時間の攪拌を行った。

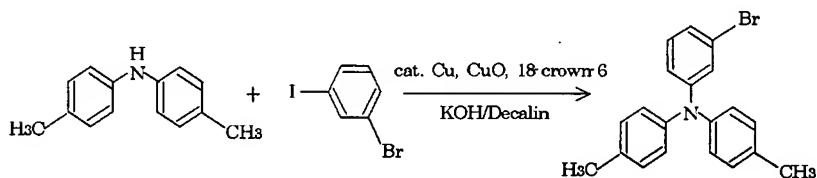
[0075] 得られた反応液をジエチルエーテルで抽出した後、抽出液を乾燥し、ジエチルエーテルを留去した後に得られた無色結晶をメタノールで洗浄して精製することにより、

無色結晶として式(7)フルオレン化合物($R^1=n$ -オクチル基)を得た(収量7. 94g、12. 4mmol、収率83. 2%)。なお、得られた化合物の同定は、 1 H-NMR、 13 C-NMRにより行った。

[0076] 参考例7

(エンドキャップ剤であるトリフェニルアミン誘導体の合成)

[0077]



[0078] 還流管を備えた200ml三口フラスコを十分に脱気乾燥し、窒素雰囲気下にてジ(p-トリル)アミン20. 1g(102mmol)、3-ブロモ-1-ヨードベンゼン29. 2g(103mmol)、銅粉末0. 8g、酸化銅(II)0. 8g、水酸化カリウム7. 4g、デカルン130g、18-クラウン-6を0. 4g加え、十分に攪拌し、窒素雰囲気下150°Cで3日間攪拌した。その後、抽出、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶出溶媒:ヘキサン)、クーベルローラ減圧蒸留で不純物を留去することで、白色結晶としてトリフェニルアミン誘導体が得られた(収量11. 72g、33. 2mmol、収率32. 7%)。同定はGC-MS、 1 H-NMR、 13 C-NMRにて行った。

[0079] 1 H-NMR(CDCl₃, δ): 7. 11–6. 84(m, 12H), 2. 31(s, 6H)

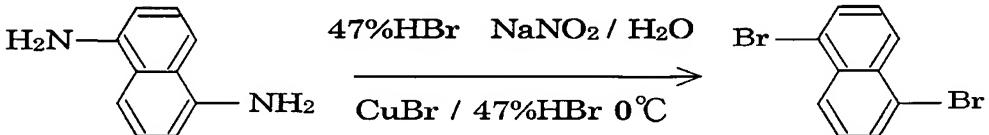
13 C-NMR(CDCl₃, δ): 149. 6, 144. 5, 133. 1, 130. 0, 129. 9, 124. 9, 124. 2, 123. 8, 122. 6, 120. 1, 20. 9

GC-MS(m/z, %): 353(M⁺+2, 52), 351(M⁺, 100), 272(6), 257(10), 180(10), 155(7), 136(10), 127(6), 91(7), 65(6)

[0080] 参考例8

(1, 5-ジブロモナフタレンの合成)

[0081]



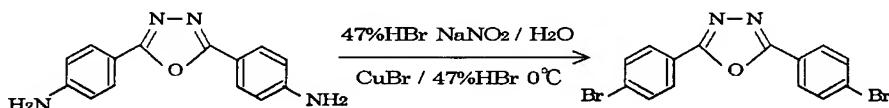
[0082] 500ml三口フラスコに1, 5-ジアミノナフタレン3. 21g(20. 3mmol)と水6mlを加え、室温で47%臭化水素水溶液19. 0g(110mmol)を加えた。その後、氷を1塊投入した。続いて0°C以下で亜硝酸ナトリウム水溶液2. 76g(40. 0mmol)/8mlをゆっくり加え、5分後、試験紙で亜硝酸の存在を確認した。そこへ、事前に調整した臭化銅(I)/47%臭化水素水溶液6. 91g(48. 2mmol)/44. 0g(256mmol)を加え、ゆっくり室温まで戻し一晩攪拌した。攪拌後、10%水酸化ナトリウム水溶液を加え反応を停止し、ジエチルエーテルとTHFで抽出、1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、溶出溶媒:ヘキサン)で精製し、白色結晶を得た。140mg(収率2. 4%、0. 490mmol)。同定は、GC-MS、¹³C-NMR、¹H-NMRにて行った(Sandmyer 反応)。

[0083] ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8. 25(d, J=7. 8Hz, 2H), 7. 84(d, J=7. 8Hz, 2H), 7. 43(t, J=7. 8Hz, 2H)
¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 132. 9, 130. 8, 127. 3, 127. 2, 122. 9
GC-MS(m/z, %): 286(M⁺₂, 100), 284(M⁺, 92), 207(39), 205(40), 126(100), 74(27), 63(61)

[0084] 参考例9

(2, 5-ビス(4-ブロモフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールの合成)

[0085]



[0086] 200ml四口フラスコに2, 5-ビス(4-ジアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール2. 11g(8. 36mmol)と水2. 6mlを加え、室温で47%臭化水素水溶液3. 14g(18. 2mmol)を加えた。原料が溶けたのを確認し、47%臭化水素水溶液をさらに4. 58g(26. 6mmol)加えた後、氷を1塊投入した。続いて0°C以下で亜硝酸ナトリウム水溶液1. 10g(15. 9mmol)/3mlをゆっくり加え、5分後、試験紙で亜硝酸の存在を確認した。そこへ、事前に調整した臭化銅(I)/47%臭化水素水溶液2. 70g(18. 8mmol)/17. 5g(102mmol)を加え、ゆっくり室温まで戻し一晩攪拌した。攪拌後

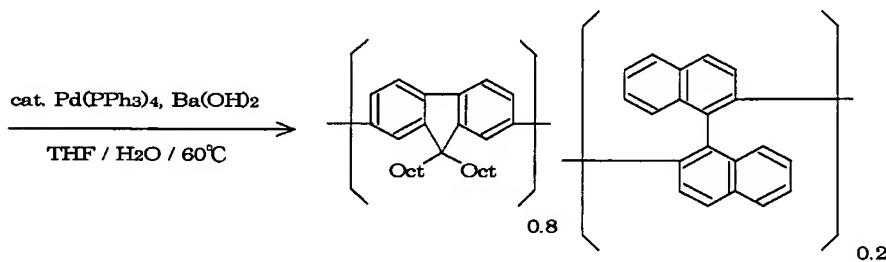
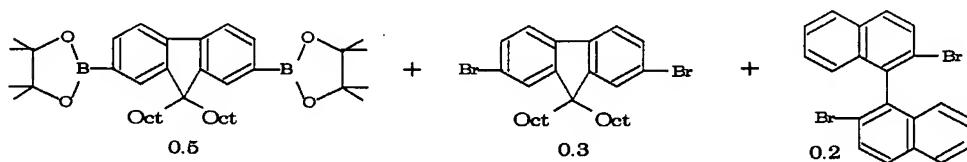
、10%水酸化ナトリウム水溶液を加え反応を停止し、ジエチルエーテルとTHFで抽出、1N塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、エタノールで洗浄、再結晶し淡茶色結晶を得た。1.59g、4.18mmol、収率50%）。同定は、GC-MS、¹³C-NMR、¹H-NMRにて行った（Sandmyer 反応）。

[0087] ¹H-NMR(CDCl₃, δ): 8.05(d, J=6.0Hz, 4H), 7.60(d, J=6.0Hz, 4H)
¹³C-NMR(CDCl₃, δ): 163.9, 132.4, 128.2, 126.5, 122.5
GC-MS(m/z, %): 380(M⁺+2, 75), 378(M⁺, 40), 245(34), 253(34), 183(100), 157(39), 155(39), 102(13), 88(18), 76(35), 75(31), 50(18)

[0088] 実施例1

(3, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルが20モル%導入された9, 9-ジオクチルフルオレンポリマー[PDOF80-BiNp20]の合成)

[0089]



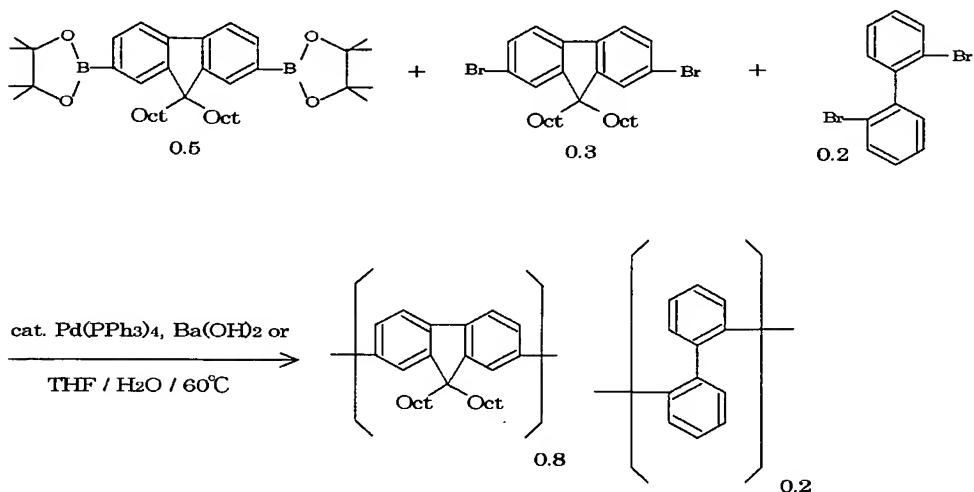
[0090] 窒素気流下、還流冷却管を備えた100ml三口フラスコに、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル0.412g(1.00mmol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン0.822g(1.50mmol)、2, 7位にボロン構造を導入した9, 9-ジオクチルフルオレン1.59g(2.50mmol)、水酸化バリウム8水和物3.15g(9.99mmol)、THF10ml、蒸留水7mlを加え、60°Cに加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフ

エニルホスフィン)パラジウム50mgを加え、約48時間加熱攪拌した。

- [0091] 得られた混合物にトルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、水酸化バリウムを除去した。得られた物質を少量のTHFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、9, 9-ジオクチルフルオレン構造単位と1, 1' -ビナフチル構造単位からなるELポリマーを得た(0. 81g)。
- [0092] このポリマーの重量平均分子量は、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー(THF(使用溶媒)、分子量既知ポリスチレンとの比較)によれば、35351であり、数平均分子量は14053であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。
- [0093] 比較例1
(9, 9-ジオクチルフルオレンポリマー[PDOF]の合成)
窒素気流下、還流冷却管を備えた100ml三口フラスコに、2, 7ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン1. 71g(3. 12mmol)、2, 7位にボロン構造を導入した9, 9-ジオクチルフルオレン2. 02g(3. 14mmol)、炭酸カリウム2. 2g、THF16ml、蒸留水8mlを加え、60°Cに加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム50mgを加え、約48時間加熱攪拌した。
- [0094] 得られた混合物にトルエンを加えて可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、炭酸カリウムを除去した。得られた物質を少量のTHFに溶かしてメタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、9, 9-ジオクチルフルオレン構造単位のみからなるELポリマーを得た(1. 84g)。
- [0095] このポリマーの重量平均分子量は、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー(THF(使用溶媒)、分子量既知ポリスチレンとの比較)によれば、37097であり、数平均分子量は10993であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。
- [0096] 比較例2

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビフェニルが20モル%導入された9, 9-ジオクチルフルオレンポリマー[PDOF80-BiPh20]の合成)

[0097]



[0098]

窒素気流下、還流冷却管を付した100m1三口フラスコに、2, 2' -ジブロモビフェニル0. 187g (0. 600mmol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン0. 493g (0. 899mmol)、2, 7位にボロン構造を導入した9, 9-ジオクチルフルオレン0. 964g (1. 5mmol) 水酸化バリウム8水和物3. 15g (9. 99mmol)、THF10ml、蒸留水7mlを加え60°Cに加熱した。基質の溶解を確認の後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム50mgを加え、約48時間加熱攪拌し、トルエンを加えて可能な限り溶媒を留去し、粘性の高い物体を得た。この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、水酸化バリウムを除去した。

[0099]

更に、この高粘性物体を少量のTHFに溶かし、メタノールからの再沈殿を2回繰り返し、ソックスレー抽出(アセトン)を約48時間行い精製することにより、9, 9-ジオクチルフルオレン構造単位と1, 1' -ジフェニル構造単位からなるELポリマーを得た(0. 60g)。

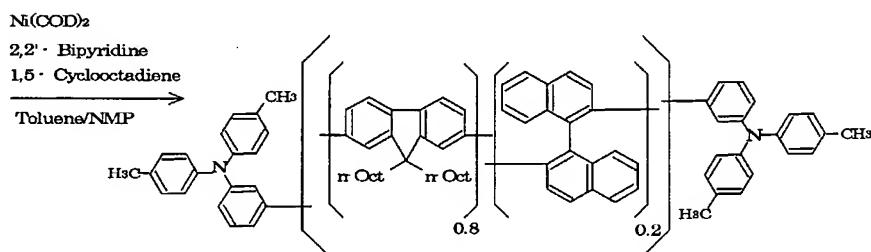
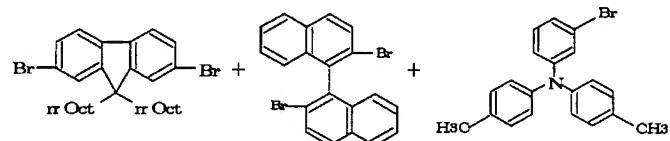
[0100]

このポリマーの重量平均分子量は、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー(THF(使用溶媒)、分子量既知ポリスチレンとの比較)によれば、29138であり、数平均分子量は13228であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0101] 実施例2

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルが20モル%導入され、トリフェニルアミン(TPA)4モル%でエンドキャップした9, 9-ジオクチルフルオレンポリマーの合成)

[0102]



[0103] 100ml三口フラスコ(容器A)を脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)2. 00mg(7. 27mmol)、2, 2' -ビピリジン1. 22g(7. 81mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン20ml、N-メチルピロリドン8mlを更に加え、80°Cで30分間攪拌した。

[0104] 一方、良く脱気乾燥した別のフラスコ(容器B)に、乾燥窒素雰囲気にて2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン1. 39g(2. 58mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル0. 227mg(0. 67mmol)、エンドキャップ剤として、3-ブロモ-4', 4" -ジメチルトリフェニルアミン47mg(0. 13mmol)(エンドキャップ剤)を入れ、更に溶剤であるトルエン12mlを入れ溶解させた。この容器Bに入った溶液を、大気に触れることなく容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロオクタジエン440mg(4. 07mmol)を加え、80°Cで3日間反応させた。

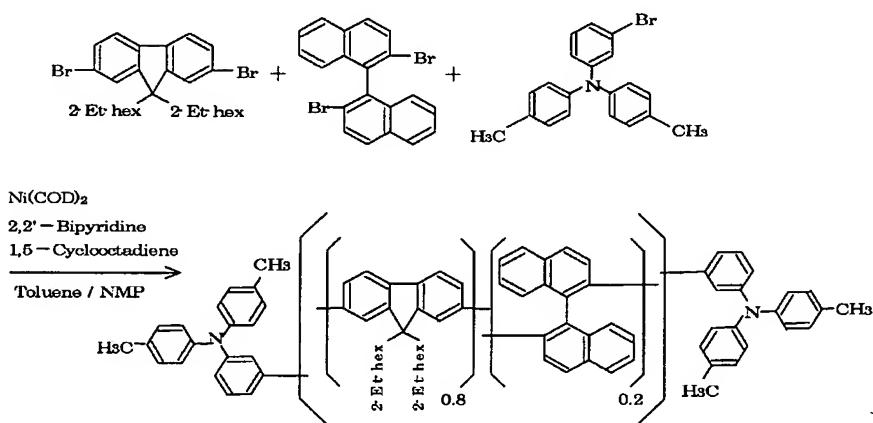
[0105] 反応後、可能な限り溶媒を留去することにより、粘性の高い物体を得た。この高粘性物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させ、メタノールにて再沈殿を2回繰り返すことにより、9, 9-ジオクチルフルオレン構造単位と1, 1' -ビナフチル構造単位とトリフェニルアミンエンドキャップ剤とからなるELポリマーを得た(0. 686g)。

[0106] このポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(THF(使用溶媒)、分子量既知ポリスチレンとの比較)によれば、11980であり、数平均分子量は6454であった。末端のTPAは、¹H-NMRによって、仕込み量の4%であることが確認できた。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。

[0107] 実施例3

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルが20モル%導入され、トリフェニルアミン(TPA)4モル%でエンドキャップした9, 9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレンポリマーの合成)

[0108]



[0109] 100ml三口フラスコ(容器A)を脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1.00g(3.64mmol)、2, 2' -ビピリジン610mg(3.91mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、N-メチルピロリドン4mlを更に加え、80°Cで30分間攪拌した。

[0110] 一方、良く脱気乾燥した別のフラスコ(容器B)に、乾燥窒素雰囲気にて2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレン694mg(1.27mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル137mg(0.33mmol)、エンドキャップ剤としてトリフェニルアミン24mg(0.07mmol)(エンドキャップ剤)を入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この容器Bに入った溶液を、大気に触れることなく容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロオクタジエン220mg(2.03mmol)を加え、80°Cで3日間反応

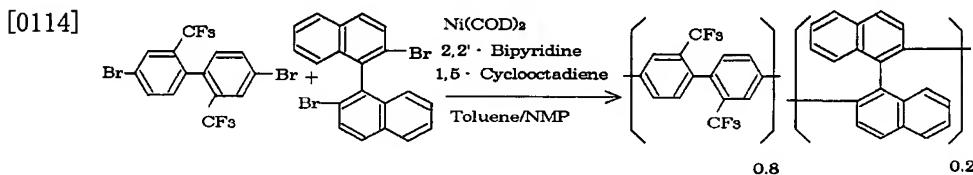
させた。反応後、可能な限り溶媒を留去することにより、粘性の高い物体を得た。

[0111] この高粘性物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させ、メタノールにて再沈殿を2回繰り返すことにより、9, 9-ジエチルヘキシルフルオレン構造単位と1, 1' -ビナフチル構造単位とトリフェニルアミンエンドキャップ剤とからなるELポリマーを得た(0. 310g)。

[0112] このポリマーの重量平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(THF(使用溶媒)、分子量既知ポリスチレンとの比較)によれば、10104であり、数平均分子量は6585であった。末端のTPAは、¹H-NMRによって、仕込み量の4%であることが確認できた。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0113] 実施例4

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルが20モル%導入された2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジブロモビフェニル(TFMB)ポリマーの合成)



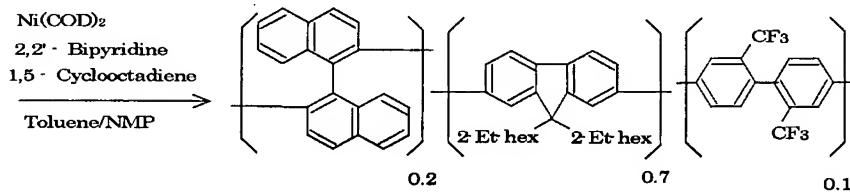
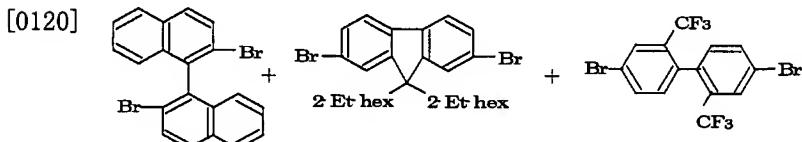
[0115] 100ml三口フラスコ(容器A)を脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1. 00mg(3. 64mmol)、2, 2' -ビピリジン610mg(3. 91mmol)を入れ、10分間真空中で引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、N-メチルピロリドン4mlを更に加え、80°Cで30分間攪拌した。

[0116] 一方、良く脱気乾燥した別のフラスコ(容器B)に、乾燥窒素雰囲気にて2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジブロモビフェニル606mg(1. 35mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル139mg(0. 34mmol)を入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この容器Bに入った溶液を、大気に触れることなく容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロオクタジエン210mg(1. 94mmol)を加え、80°Cで3日間反応させた。反応後、可能な限り溶媒を留去することにより、粘性の高い物体を得た。

[0117] この高粘性物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させ、メタノールにて再沈殿を2回繰り返すことにより、ビフェニル構造単位と1, 1' -ビナフチル構造単位とからなるELポリマーを得た(0. 203g)。

[0118] このポリマーの重量平均分子量は、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー(THF(使用溶媒)、分子量既知ポリスチレンとの比較)によれば、46235であり、数平均分子量は18920であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0119] 実施例5 (2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルを20mol%、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを70mol%、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジブロモビフェニルを10mol%を含む共重合体の合成[BiNp20-EthylHex FL70-TFMB10])



[0121] 100ml三つ口フラスコを脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1. 00g (3. 64mmol)、2, 2' -ビピリジン613mg (3. 92mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、NMP(N-メチルピロリドン)4mlを加え80°Cで30分間攪拌した(容器A)。

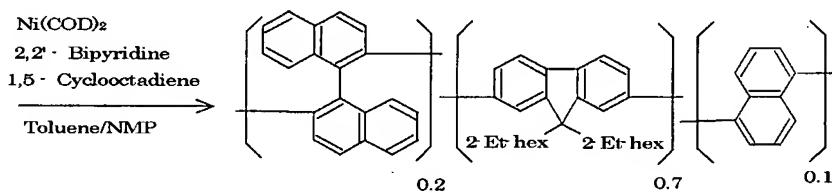
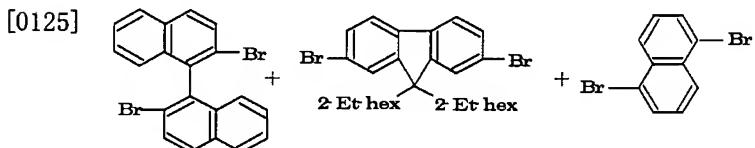
[0122] 一方、十分に脱気乾燥した別容器Bに、乾燥窒素雰囲気にて2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジブロモビフェニル74mg (0. 17mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル139mg (0. 34mmol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシリフルオレン644mg (1. 17mmol)を入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この溶液を大気に触れることなく容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロ

オクタジエン215mg(1. 99mmol)を加え、80°Cで3日間反応させた。反応後、可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

[0123] この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させメタノールにて再沈殿を2回繰り返した。収量は、335mg。GPC(溶出液: THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)32420、Mn(数平均分子量)14807であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0124] 実施例6

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルを20mol%、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを70mol%、1, 5-ジブロモナフタレンを10mol%共重合体の合成[BiNp20-EthylHexFL70-DBN10])



[0126] 100ml三つ口フラスコを脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1. 00g(3. 64mmol)、2, 2' -ビピリジン617mg(3. 95mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、NMP 4mlを加え80°Cで30分間攪拌した(容器A)。

[0127] 一方、充分に脱気乾燥した別容器Bに乾燥窒素雰囲気にて1, 5-ジブロモナフタレン48mg(0. 17mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル139mg(0. 34mmol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレン645mg(1. 18mmol)を

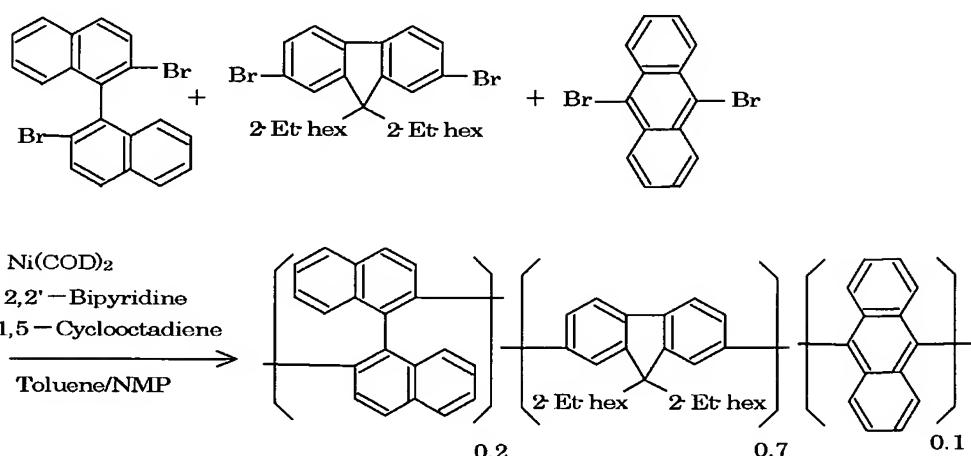
入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この溶液を大気に触れることなく容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロオクタジエン218mg(2. 01mmol)を加え、80°Cで3日間反応させた。反応後、可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

[0128] この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させメタノールにて再沈殿を2回繰り返した。収量は、330mg。GPC(溶出液: THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)22876、Mn(数平均分子量)10624であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0129] 実施例7

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルを20mol%、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを70mol%、9, 10-ジブロモアントラゼンを10mol%共重合体の合成[BiNp20-EthylHexFL70-An10])

[0130]



[0131] 100ml三つ口フラスコを脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1. 00g(3. 64mmol)、2, 2' -ビピリジン610mg(3. 91mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、NMP4mlを加え80°Cで30分間攪拌する(容器A)。

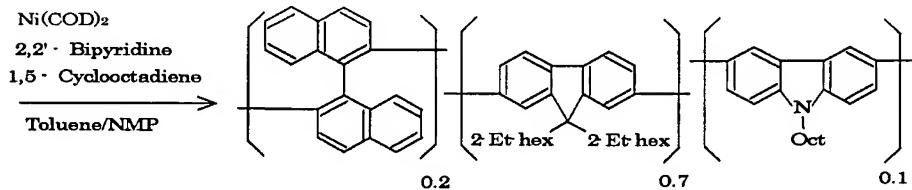
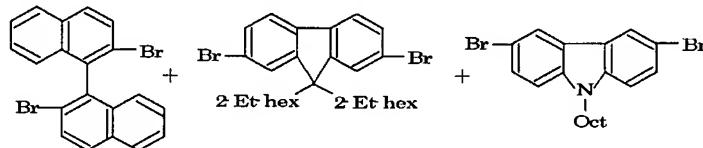
[0132] 一方、十分に脱気乾燥した別容器Bに乾燥窒素雰囲気にて9, 10-ジプロモアントラセン56mg(0. 17mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル139mg(0. 34mmol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレン645mg(1. 18mmol)を入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この溶液を大気に触れる事無く容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロオクタジエン220mg(2. 03mmol)を加え、80°Cで3日間反応させた。反応後、可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

[0133] この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させメタノールにて再沈殿を2回繰り返した。収量は、370mg。GPC(溶出液: THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)22822、Mn(数平均分子量)10652であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0134] 実施例8

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルを20mol%、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを70mol%、3, 6-ジブロモ-N-オクチルカルバゾールを10mol%共重合体の合成[BiNp20-EthylHexFL70-Carb10])

[0135]



[0136] 100ml三つ口プラスコを脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1.00g(3. 64mmol)、2, 2' -ビピリジン610mg(3. 91mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、NMP4mlを加え80

℃で30分間攪拌する(容器A)。

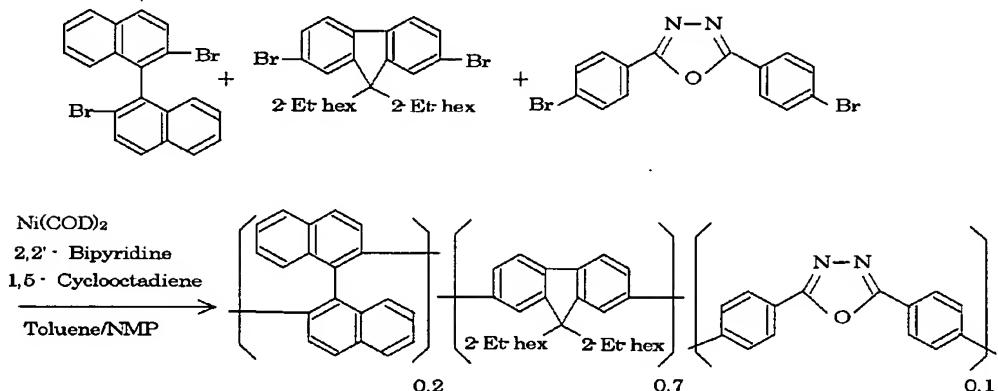
[0137] 一方、十分に脱気乾燥した別容器Bに乾燥窒素雰囲気にて3, 6-ジブロモ-N-オクチルカルバゾール73mg(0. 17mmol)、2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチル139mg(0. 34mmol)、2, 7ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレン645mg(1. 18mmol)を入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この溶液を大気に触れる事無く容器Aへ移して5分間攪拌し、1, 5-シクロオクタジエン220mg(2. 03mmol)を加え、80℃で3日間反応させた。反応後、可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。

[0138] この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させメタノールにて再沈殿を2回繰り返した。収量は、350mg。GPC(溶出液: THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)19988、Mn(数平均分子量)9764であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0. 1%)未満であった。

[0139] 実施例9

(2, 2' -ジブロモ-1, 1' -ビナフチルを20mol%、2, 7ジブロモ-9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンを70mol%、2, 5-ビス(4-ブロモフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールを10mol%共重合体の合成[BiNp20-EthylHexFL70-Diazo10])

[0140]



[0141] 100ml三つ口フラスコを脱気乾燥し、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)1

.00g(3.64mmol)、2,2'-ビピリジン613mg(3.92mmol)を入れ、10分間真空にて引き、乾燥窒素にて大気圧に戻した後、トルエン10ml、NMP4mlを加え80°Cで30分間攪拌する(容器A)。

- [0142] 一方、十分に脱気乾燥した別容器Bに乾燥窒素雰囲気にて2,5-ビス(4-プロモフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール64mg(0.17mmol)、2,2'-ジプロモ-1,1'-ビナフチル138mg(0.33mmol)、2,7ジプロモ-9,9-ジエチルヘキシルフルオレン646mg(1.18mmol)を入れ、更に溶剤であるトルエン6mlを入れ溶解させた。この溶液を大気に触れる事無く容器Aへ移して5分間攪拌し、1,5-シクロオクタジエン220mg(2.03mmol)を加え、80°Cで3日間反応させた。反応後、可能な限り溶媒留去すると、粘性の高い物体が得られた。
- [0143] この物体を、1N塩酸、1N水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水の順で洗浄し、少量のTHFに溶解させメタノールにて再沈殿を2回繰り返した。収量は、270mg。GPC(溶出液:THF、分子量既知標準ポリスチレンとの比較による)の結果、Mw(重量平均分子量)22171、Mn(数平均分子量)11162であった。また、ポリマー中の無機金属元素濃度は、EDX(エネルギー分散型蛍光X線測定)の検出限界(0.1%)未満であった。
- [0144] **評価**
実施例1及び比較例1で得られたELポリマー自体の示差走査熱分析(DSC、昇温速度20°C/分、対照 α -アルミナ)を、窒素雰囲気下で室温から180°Cまで昇温した後、ただちに液体窒素にて0°Cまで急冷し、また0°Cから200°Cまでを測定した。得られた結果を、実施例1のELポリマーについては図1Aに、比較例1のELポリマーについては図1Bに示す。
- [0145] また、実施例1~4及び比較例1~2で得られたELポリマーから、以下に示すようにEL素子を作成し、EL特性、最大電流効率、CIE色座標(使用装置:(株)トプコン製の分光放射計(SR-3)と(株)アドバンテスト製の直流電圧・電源/モニターとからなる自作システム))を常法に従って調べた(但し、ELスペクトルは実施例1と比較例1についてのみ)。実施例1のELポリマーから作製したEL素子のELスペクトル図を図2Aに、比較例1のELポリマーから作製したEL素子のELスペクトル図を図2Bに示す

。最大輝度、最大電流効率、CIE色座標の結果については、表1に示す。

[0146] また、実施例1及び比較例2で得られたELポリマーから作製した有機EL素子について、印加電圧に対する発光効率を調べた。得られた結果を図3に示す。

[0147] (有機EL素子の作製)

ITO(インジウム-酸化錫)[200nm厚、シート抵抗 $10\Omega/\text{sq}$ 以下、透過率80%以上]で被覆されたガラス基材を市販の洗浄剤で超音波処理し、次いで脱イオン水にてリーンスし、続いてアセトン、そしてIPA(イソプロピルアルコール)で超音波処理、最後にIPAにて煮沸し脱脂処理を施した。その後、エキシマー照射装置にて数分間晒した。

[0148] この基板上(ITO面上)に $0.20\mu\text{m}$ のPPフィルターで濾過したホール輸送性ポリマー(Baytron P(TP AI 4083)又はBaytron P(VP CH8000)、Bayer製)を回転速度が制御されたスピンドルにて乾燥厚が70nmとなるように塗布し、減圧乾燥機($100^\circ\text{C} \times 1$ 時間)にて乾燥させ、ホール輸送性ポリマー層を形成した。

[0149] 次に、実施例1及び比較例1のそれぞれのELポリマーのトルエン溶液(1.0wt%)を $0.2\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過した。次いで、そのポリマー溶液を先に形成したホール輸送性ポリマー層上に、回転速度が制御されたスピンドルにて乾燥厚で100nmとなるように塗布し、乾燥して発光層を形成した。

[0150] この発光層上に、カルシウムを厚さ20nm、次いでアルミニウムを厚さ150nmとなるように真空($3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下)蒸着させてカソード層を形成して、有機EL素子を得た。

[0151] 得られた有機EL素子の、ITO側に正の極性を与え、アルミニウム側に負の極性を与えたところ、エレクトロルミネスセンス(EL)に対応する発光が確認できた(図2A、図2B)。

[0152] (結果の分析)

比較例1のポリジオクチルフルオレンホモポリマーは、そのDSC結果を示す図1Bからわかるように、60°C付近に変曲点(ガラス転移点)が存在し、90°C付近に結晶化に由来すると考えられるピークが存在する。一方、実施例1のオクチルフルオレン-ビナフチルコポリマーは、そのDSC結果を示す図1Aからわかるように、ガラス転移点が約

90°Cに転移しており、しかもピークが観察されないことがわかる。

- [0153] 即ち、実施例1のELポリマーは、剛直なポリマー主鎖に立体障害効果の大きな屈曲構造が導入されているので、溶剤溶解性が向上したものとなり、成膜時に凝集しにくいものとなっている。しかも、常識的には、ガラス転移点が低下することが予想されるが、図1Aに示すように、予想に反して、ガラス転移点が比較例1の場合に比べて上昇している。従って、より高温での使用が可能となる。この理由は、ナフタレン環の立体障害効果により、ビナフチル残基の1, 1' 結合の回転が抑制されたためと考えられる。また、結晶化ピークも消失していることから、非常に再配列し難い構造となっていることがわかる。よって、実施例1の有機EL素子は、EL特性が安定したものとなる。
- [0154] また、比較例1のELポリマーから作製された有機EL素子は、そのELスペクトル図(図2B)からわかるように、530nm付近にエキシマー由来の大きな発光が観察されたが、一方、実施例1のELポリマーから作製された有機EL素子は、そのELスペクトル図(図2A)からわかるように、540nm付近にエキシマー由来の発光が観察されないことがわかる。
- [0155] また、図3の結果から、ジオクチルフルオレン構造単位からなるポリマー主鎖に屈曲点を導入する場合、ビナフチル誘導体構造単位とビフェニル誘導体構造単位とを比較すると、前者のEL発光効率が後者に比べて大きく優れていることがわかる。これは、ビフェニル誘導体構造単位の立体障害効果がビナフチル誘導体構造単位に比べて劣っているからである。この理由は、ビフェニル誘導体構造単位の方が、1, 1' 結合軸の回転自由度が比較的高くなっていること、そのためねじれ角が大きくなっているポリマー鎖の共役が切断され、その結果、EL発光効率が低下するものと考えられる。

[0156] [表1]

	最大輝度	電流効率	CIE色座標	発光色
実施例 1	361cd/m ² (10V)	0.10cd/A(10V)	(0.20, 0.22)(10V)	青色
比較例 1	878cd/m ² (10V)	1.1cd/A(10V)	(0.34, 0.51)(10V)	緑色
比較例 2	72cd/m ² (18V)	0.03cd/A(18V)	(0.22, 0.31)(18V)	水色
実施例 2	545cd/m ² (7.5V)	0.52cd/A(7.5V)	(0.17, 0.15)(7.5V)	深青色
実施例 3	512Cd/m ² (7.0V)	1.23cd/A(7.0V)	(0.17, 0.16)(7.0V)	深青色
実施例 4	9.0cd/m ² (27.5V)	0.025cd/A(27.5V)	(0.23, 0.32)(27.5V)	水色
実施例 5	40cd/m ² (7.5V)	0.022cd/A(7.5V)	(0.19, 0.23)(7.5V)	青色
実施例 6	167cd/m ² (7.5V)	0.224cd/A(7.5V)	(0.21, 0.22)(7.5V)	青色
実施例 7	86cd/m ² (11.5V)	0.044cd/A(11.5V)	(0.21, 0.28)(11.5V)	水色
実施例 8	259cd/m ² (9.0V)	0.091cd/A(9.0V)	(0.18, 0.16)(9.0V)	深青色
実施例 9	370cd/m ² (13.0V)	0.194cd/A(13.0V)	(0.19, 0.16)(13.0V)	深青色

[0157] また、表1から、ポリアルキルフルオレン(9, 9-ジオクチルフルオレンポリマー、9, 9-ジエチルヘキシルフルオレンポリマー等)は、成膜時または成膜後のモルホロジーが変化しやすいため、フルオレン本来の発光色である青色が、分子間錯体などの凝集構造の発生によって緑へ変化(レッドシフト)することがわかる。例えば、比較例1では、形態学的不安定さから生ずる緑(エキシマー発光)を示すCIE座標となっている。このことは、図1A及び1Bの示差走査熱分析(DSC)結果に相転移現象が観察される点と、図2A及び2BのELスペクトルの比較(530nm付近のエキシマー発光の有無)の結果からも支持される。

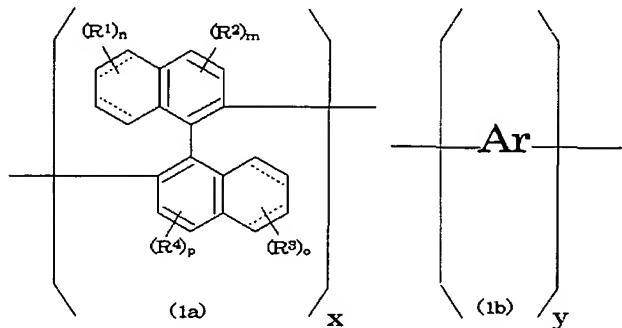
[0158] また、本エレクトロルミネスセンスポリマーにビナフチル誘導体構造単位を導入すると、分子鎖間の相互作用が弱まって、フルオレン本来の発光色である青が観測されるので、実施例1、2、3、5、6、7、8、9の結果は好ましく、中でも深い青色を示す実施例2, 3, 8, 9の結果がより好ましい。なお、フルオレン骨格を含まない実施例4の場合も、分子鎖間相互作用が発現しないため、青色を示す。

産業上の利用可能性

[0159] 本発明の新規なELポリマーは、成膜後にもモルホロジー変化が生じ難い、安定したEL特性を示すものである。従って、このELポリマーは、有機ELディスプレイに適したものである。

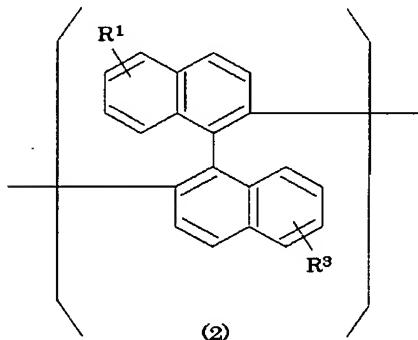
請求の範囲

- [1] 式(1a)のビナフチル誘導体構造単位及び式(1b)のアリール構造単位



(式中、Arは、エレクトロルミネスセンス可能なπ共役ポリマーを形成しうるアリール構造単位であり、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である。また、ビナフチル誘導体構造単位における点線と実線とで表された二重結合は、不飽和二重結合又は飽和単結合を示している。m及びpは独立的に0、1又は2であり、n及びoは独立的に0、1、2、3、4、5、6、7又は8である。m、n、o又はpが2以上の整数である場合、2以上のR¹、R²、R³又はR⁴は、それぞれ互いに同じでも異なっていてもよい。xはビナフチル誘導体構造単位のモル分率であり、yはアリール構造単位のモル分率である。) を有するエレクトロルミネスセンスポリマー。

- [2] 式(1a)のビナフチル誘導体構造単位が、式(2)



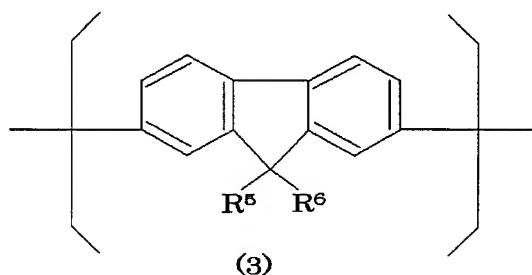
(式中、R¹及びR³はそれぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオ

キシ基又は脂肪族ヘテロ環基である。)

で表される構造単位である請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネスセンスポリマー

。

- [3] 式(1b)のアリール構造単位が、式(3)



(式中、R⁵及びR⁶はそれぞれ独立的に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は脂肪族ヘテロ環基である。)

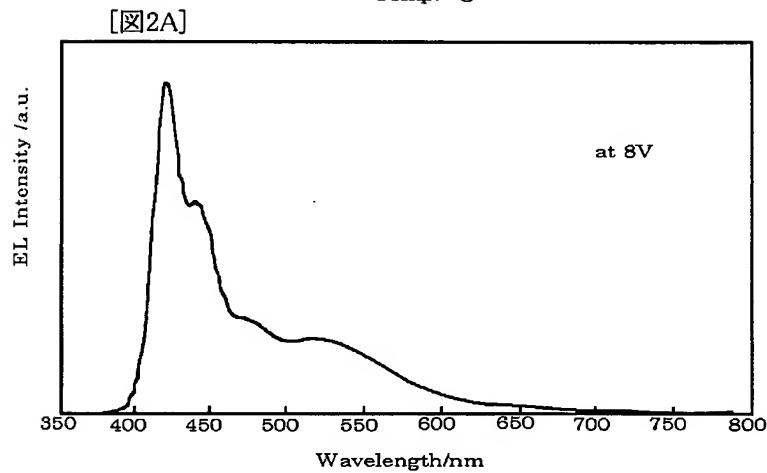
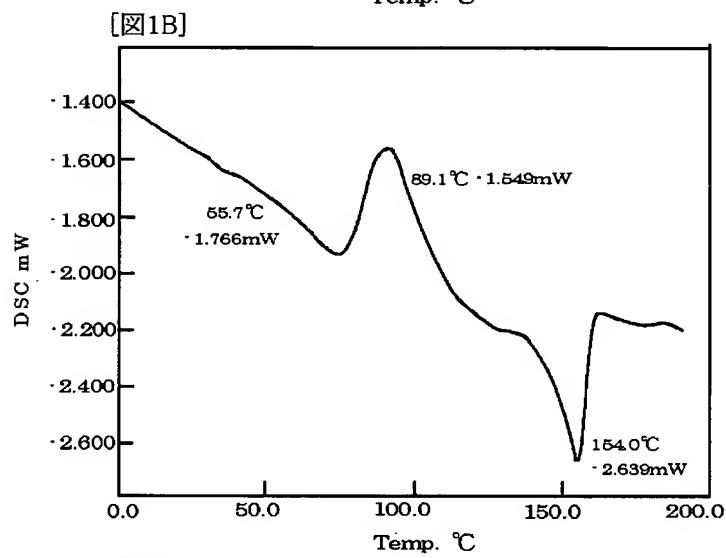
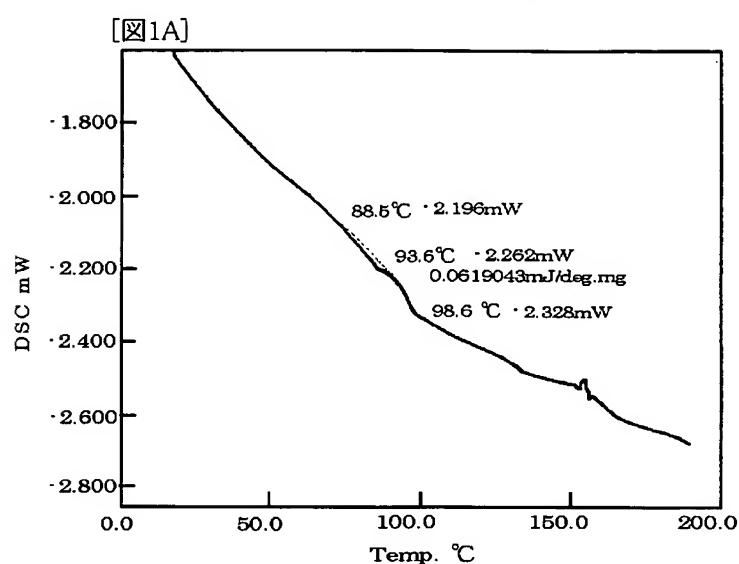
で表されるフルオレン誘導体構造単位である請求の範囲第1項記載のエレクトロルミネスセンスポリマー。

- [4] xが0.1—90モル%である請求の範囲第1—3項のいずれかに記載のエレクトロルミネスセンスポリマー。

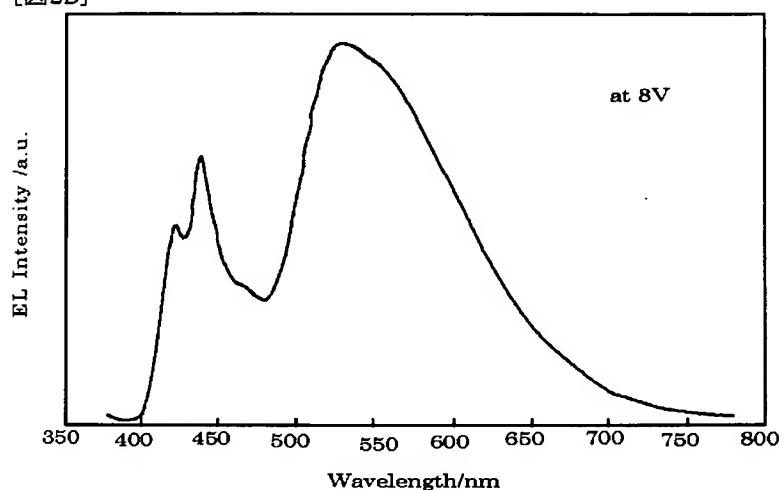
- [5] ビナフチル誘導体構造単位及びフルオレン誘導体構造単位に加えて、カルバゾール誘導体構造単位、アントラセン誘導体構造単位、ナフチル誘導体構造単位、ビフェニル誘導体構造単位、ベンゼン誘導体構造単位又は芳香族ヘテロ環誘導体構造単位の少なくとも一種を有する請求の範囲第3項記載のエレクトロルミネスセンスポリマー。

- [6] 請求の範囲第1—5項のいずれかに記載のエレクトロルミネスセンスポリマーからなる発光層が一対の電極に挟持されている有機エレクトロルミネスセンス素子。

- [7] 請求の範囲第6項記載の有機エレクトロルミネスセンス素子を備えたディスプレイ装置。



[図2B]



[図3]

